

مقاله پژوهشی

بررسی تأثیر کربن فعال تجاری و کربن فعال اصلاح شده با کلراید آمونیوم در حذف آنیلین از محلول های آبی و مطالعات ایزوترمی و سینتیکی

ابوالفضل رحمانی ثانی^۱، احمد اله آبادی^۱، زهرا رضایی گزل آباد^۲، ایوب رستگار^{۲*}، رمضانعلی خمیرچی^۲

^۱ استادیار، عضو هیات علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

^۲ مربی، عضو هیات علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، سبزوار، ایران

نشانی نویسنده مسؤول: سبزوار، دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، گروه مهندسی بهداشت محیط، ایوب رستگار

E-mail: rastegar.89@gmail.com

وصول: ۹۳/۲/۳۱، اصلاح: ۹۳/۳/۳۰، پذیرش: ۹۳/۴/۲۶

چکیده

زمینه و هدف: آنیلین، یکی از مهمترین ترکیبات شیمیائی است که کاربرد وسیعی در صنایع نساجی، لاستیک سازی، حشره کش و پلاستیک دارد. فوق العاده سمی است و تأثیر مضر بر روی سلامت انسان و آبیان دارد. از این رو هدف از این مطالعه، تأثیر کربن فعال تولیدی و کربن فعال استاندارد در حذف آنیلین از محلول های آبی بود.

مواد و روش ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی - مداخله ای است. برای تعیین غلظت آنیلین باقی مانده، از اسپکتروفتومتری اشعه ی ماوراء بنفش مدل (CECIL CE7400) استفاده شد. برای بهینه سازی شرایط، تأثیر پارامترهایی مانند دوز جاذب، pH، دوز جاذب ها و غلظت آنیلین مطالعه شد.

یافته ها: نتایج بیانگر این است که کربن تولیدی نسبت به کربن مرک دارای ظرفیت جاذب بالاتری است که ماکزیم ظرفیت جاذب به ترتیب ۱۶۶۶ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر گرم بود. میزان حذف آنیلین بستگی به فاکتورهای pH، زمان تماس، غلظت آنیلین و نوع جاذب داشت. نتایج آزمایش های تعادل نشان داد که جاذب آنیلین روی کربن فعال استاندارد و کربن فعال اصلاح شده با کلراید آمونیوم توسط مدل لانگمویر با ضریب همبستگی ۰/۹۹،۷۷۶ و ۰/۹۹،۴۷ و سینتیک درجه ی دوم کاذب $R^2 > 0/99/30$ و $R^2 > 0/99/97$ به ترتیب پیروی می کند.

نتیجه گیری: نتایج نشان داد که کربن تولیدی نسبت به کربن مرک برای حذف آنیلین از آب جاذب مناسب تری می باشد.

واژه های کلیدی: جاذب سطحی، کربن فعال، آنیلین، سینتیک، ایزوترم.

مقدمه

ماده به طور صنعتی تولید و در صنایع به مصرف می رسد که فقط در امریکا سالانه بیش از یک میلیارد پوند از این ماده مصرف می شود (۲، ۳). همچنین به عنوان یکی از محصولات جنبی صنایع نفتی، کاغذ، زغال سنگ و

آنیلین، یک مایع روغنی بی رنگ، آتش زا و دارای یک حلقه ی بنزنی و یک باند NH_2 می باشد (۱). به طور طبیعی در ذرت، حبوبات، غلات و چای یافت می شود. این

شیمیایی می باشد که در تولید رنگ های آنیلینی، مواد منفجره، آفت کش ها و دارو کاربرد گسترده ای دارد. نیز به- عنوان حلال در تولید رنگ و جلادهنده های کفش و کفپوش ها استفاده می گردد (۴).

میزان حلالیت این ماده در آب، ۳/۵٪ بوده و به- همین دلیل در منابع مختلفی از قبیل منابع آب سطحی و زیرزمینی و نیز فاضلاب های صنعتی به وفور یافته- می شود (۵). آنیلین می تواند از طریق آب، غذا یا تنفس هوای آلوده و تماس پوستی وارد بدن انسان شود که حضور آن در خون، باعث کاهش قابلیت حمل اکسیژن و در نهایت منجر به سردرد، سرگیجه، اغما، سرطان و مرگ می شود (۶) سازمان حفاظت محیط زیست امریکا حداکثر میزان مجاز آنیلین را در آب های زیرزمینی، ۶ میکرو گرم بر لیتر گزارش نموده است (۶). بنابراین حذف آن از محلول های آبی ضروری به نظر می رسد. از این رو، روش های مختلفی مانند جداسازی ممبران، تجزیه ای اولتراسونیک، فرآیندهای فتوکاتالیستی، از ناسیون (۷) اکسیداسیون هوای مرطوب (۸)، تجزیه ای بیولوژیکی (۹)، تصفیه ای الکتروشیمیایی کاتالیستی (۱۰) و جذب سطحی (۱۱) به کار گرفته شده است. گفتنی است این روش ها هزینه ی ساخت و بهره برداری بالایی دارند و تولید محصولات جانبی سمی می کنند. سیستم های بیولوژیکی به خاطر مشکلات راهبردی و لجن تولیدی بالا، مقرون به صرفه نمی باشند (۱)، ولی روش جذب با مزایایی چون: اقتصادی تر، کارایی بالا و راهبردی آسان به عنوان یک روش تایید شده برای جداسازی آلاینده های آلی از آب به شمار می آید که باعث انباشته شدن آلاینده های فاز آبی بر روی فاز جامد می شود (۱۲). جاذب هایی از قبیل کربن فعال تجاری، مواد معدنی و زائدات کشاورزی برای حذف آلاینده ها به کار گرفته شده است (۱۳-۱۵) که از این میان، کربن فعال به دلیل تخلخل، سطح ویژه و ظرفیت بالای جاذب باعث شده که در حذف آلاینده ها از جمله آنیلین، از محلول های آبی استفاده شود (۱۶). قیمت بالا و

مشکلات احیای کربن مرک، استفاده از آن را محدود کرده است. بنابراین مطالعات زیادی بر روی جاذب های ارزان قیمت از قبیل زغال سنگ، پوست نارگیل و چوب برای حذف آلاینده ها انجام شده است (۱۷). در سال های اخیر، برای افزایش ظرفیت جذب شونده بر روی جاذب و برای کاهش هزینه های طرح، استفاده از مواد شیمیایی از قبیل هیدروکسید پتاسیم، کلرید روی، اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم رواج یافته است، ولی اکسید های فلزی سبب اشغال شدن منافذ جاذب می گردد.

از سوی دیگر، مطالعات انجام شده بیانگر این است که کلراید آمونیوم به عنوان یک ماده ی اصلاح کننده ی موثر در افزایش ظرفیت جذب زغال های تولیدی حاصل از زائدات کشاورزی نقش به سزایی داشته است (۱۸-۲۰). بنابراین در این مطالعه خصوصیات جذب کربن مرک استاندارد و کربن تولیدی اصلاح شده با کلراید آمونیوم برای حذف آنیلین از محلول های آبی مورد مقایسه قرار گرفت و تاثیر انواع پارامترهای مؤثر بر جذب از قبیل دوز جاذب، pH محلول، دما، زمان تماس و غلظت آنیلین مطالعه شد.

مواد و روش ها

این مطالعه، یک مطالعه ی بنیادی- کاربردی می باشد که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی به- صورت ناپیوسته انجام شد. برای حذف آنیلین از محلول- های آبی، از دو جاذب، کربن فعال مرک و کربن تولیدی اصلاح شده با کلراید آمونیوم استفاده گردید.

آنیلین با خلوص آزمایشگاهی از شرکت سگیم خریداری گردید. در طول آزمایش از آب دوبار تقطیر شده برای انجام آزمایش ها استفاده شد، pH محلول با استفاده از NaOH و HNO₃ یک دهم نرمال تنظیم شد و برای کنترل pH محلول از دستگاه pH سنج مدل (HACH-HQ) (USA) و جهت باقی مانده ی آنیلین در محلول از دستگاه اسپکتروفتومتری UV- Vis مدل (CECIL CE7400)

استفاده گردید.

۱- تهیهی کربن فعال از زائدات باغانی

در این مطالعه، ابتدا شاخه‌های هرس‌شده، جمع‌آوری گردید. سپس جهت حذف ناخالصی‌های، با آب مقطر شستشو و در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشکانیده‌شد. آنگاه در دمای ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲ ساعت به زغال تبدیل و با استفاده از یک الک با مش ۲۰-۱۶ دانه‌بندی‌شد. برای فعال‌سازی زغال تولیدی، از کلراید آمونیوم NH_4Cl با روش غوطه‌ور سازی استفاده‌شد. بدین‌گونه که در ابتدا، در یک ارلن مایر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیرشده با مقداری از زغال با نسبت ۵٪ وزنی کلراید آمونیوم مخلوط و بر روی شیکلر با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲ ساعت به هم‌زده‌شد. سوسپانسیون جهت جداسازی زغال فیلترشد. آنگاه در فور با دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۲ ساعت قرارداده تا رطوبت آن گرفته‌شد. برای این‌که کلراید آمونیوم روی زغال فیکس شود، در داخل کوره با دمای 800°C به مدت زمان ۲ ساعت گذاشته شد (۱۹). بعد از این مرحله کربن فعال تولیدی آسیاب شد و جهت یکنواخت نمودن از یک الک با مش ۵۰ عبور داده و پودر آن در بطری‌های پلی‌اتیلن جهت استفاده ذخیره گردید. در پایان مشخصات ساختاری NAC کربن فعال تولیدی و کربن فعال مرک SAC، PH_{zpc} ، Pd ، FTIR ، BET ، EDX ، SEM تعیین‌شد.

۲- روش آزمایش

این مطالعه، مقایسه‌ی کارایی کربن استاندارد و کربن تولیدی اصلاح‌شده با کلراید آمونیوم را نشان می‌دهد. برای تهیهی غلظت‌های مختلف آنیلین اقدام به تهیهی محلول استوک آنیلین گردید. سپس تمام آزمایش‌های جذب با حجم ۱۰۰ سی‌سی نمونه با غلظت از قبل تعیین‌شده برداشته و pH آن با HCl و NaOH یک دهم نرمال تنظیم گردید، سپس مقدار مشخصی از هر کربن که از قبل آماده‌شده بود، به محلول داخل ارلن اضافه و فوراً بر روی

شیکلری با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه قرار داده شد. بعد از مدت زمان‌های تعیین‌شده، نمونه از روی شیکلر برداشته و با ساترینفوژ صاف‌شد. مایع روی صاف‌شده جهت سنجش آنیلین برداشته و میزان باقی‌مانده‌ی آن توسط دستگاه اسپکتروفتومتری در طول موج ۲۸۰ نانومتر آنالیز شد (۱).

در این مطالعه، متغیرهایی از قبیل دوز کربن (۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ گرم بر لیتر)، زمان تماس بر حسب دقیقه (۲، ۵، ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰)، pH (۲-۱۰)، غلظت آلاینده‌ی (۳۰۰-۵۰ mg/l) مورد آزمایش قرار گرفت. بدین‌گونه که در بررسی هر متغیر با ثابت نگه‌داشتن سایر فاکتورها و تغییر دادن فاکتور مورد نظر آزمایش‌ها انجام‌شد، برای تکرارپذیری تمام آزمایش دوبار تکرار گردید. در نهایت، برای تعیین درصد میزان حذف آنیلین توسط کربن فعال تولیدی و مرک از معادله‌ی (۱) و برای ظرفیت جذب هر جاذب از معادله‌ی (۲) استفاده‌شد (۱).

$$R = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{M} \quad (2)$$

که در معادله‌ی فوق: R = درصد کارایی، C_0 =

غلظت اولیه آنیلین، C_t : غلظت باقی‌مانده آنیلین، q_e : ظرفیت جذب (میلی‌گرم بر لیتر)، V : حجم محلول آنیلین ml ، M : دوز جاذب mg .

۳- آزمایش‌های سنتتیک و مدل‌های ایزوترم

آزمایش معادلات سنتتیک بر روی هر دو جاذب در

شرایط (دوز جاذب ۰/۴ گرم بر لیتر، $\text{pH} = 5$ با زمان‌های تماس (۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۶۰) بر حسب دقیقه در محلول ۱۰۰ میلی‌لیتری آنیلین) انجام‌شد. برای شفاف‌سازی مکانیسم جذب و ارزیابی عملکرد NAC و SAC برای حذف آنیلین از مدل‌های سنتتیک شبه‌درجه‌ی اول و شبه‌ی درجه دوم استفاده گردید.

در مرحله‌ی بعد، آزمایش‌های معادلات ایزوترم با تغییر غلظت آنیلین (۵۰-۴۰۰) میلی‌گرم بر لیتر در محلول با

حجم ۱۰۰ میلی لیتر آنیلین، با ثابت گرفتن پارامترهای زمان تماس (۳۰ دقیقه)، $pH=5$ ، دوز جاذب (۰/۴ گرم بر لیتر) انجام شد. نتایج حاصل شده براساس مدل های ایزوترم لانگمیر و فروندلیچ ارزیابی گردید.

یافته ها

۴-ویژگی های جاذب

مشخصات ساختاری ازجمله سطح ویژه، حجم روزنه ها، حجم تک لایه، متوسط قطر روزنه ها، ضریب ثابت BET، C و درصد کربن هر دو جاذب (تولیدی و مرک) با استفاده از جذب گاز ازت و مدل جذب ایزوترم (BET) به ترتیب ۱۰۲۹ و ۱۰۲۴ مترمربع بر گرم، ۰/۶۳۳ و ۰/۵۷۲ سانتی متر مکعب بر گرم، ۲۳۶/۴ و ۲۳۵/۵ سانتی متر مکعب بر گرم، ۲/۴۶ و ۲/۲۳ ناومتر، ضریب ثابت C یا BET ۱۰۸۸/۷ و ۶۹۱/۸، درصد کربن: ۹۳/۴٪ و ۷۱/۶٪ در نهایت pH زتا پتانسیل هر دو جاذب تولیدی و مرک ۷/۴ و ۶/۶ به ترتیب می باشد. شکل ۱ اسکن میکروسکوپ الکترونی هر دو جاذب را نشان می دهد، که جاذب NAC، دارای شکلی مانند فیبرهای فشرده شده و متخلخل با یک سری کانال های موازی و طولانی است، اما SAC دارای سطحی صاف با سوراخ هایی پراکنده می باشد، طیف پیوسته ی مادون قرمز (FTIR) و EDX- هر

دو جاذب در شکل ۲ نشان داده شده است. نتایج حاصل از آنالیز EDX- نشان می دهد که NAC دارای ترکیباتی از قبیل کربن ۹۳/۴، اکسیژن ۲/۵، کلراید ۱/۱٪، پتاسیم ۰/۹، سولفور ۰/۷، کلسیم ۰/۷، سدیم ۰/۳ و منیزیم ۰/۳ درصد می باشد.

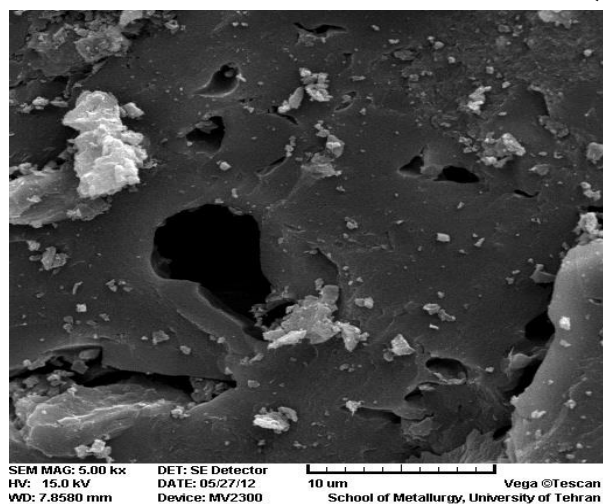
۵-تأثیر pH اولیه

تأثیر pH بر میزان حذف آنیلین توسط NAC و SAC در نمودار (الف) نشان داده شده است. کارایی با افزایش pH از ۳ تا ۵ افزایش و بعد از ۵ کاهش یافته است. به طوری که میزان حذف آنیلین در pH اسیدی (۳) برای SAC و NAC به ترتیب ۱۴/۳ و ۲۲/۳ درصد، ولی در pH قلیائی (۱۱) ۵۵/۱ و ۶۵/۴ درصد است. همچنین نتایج نشان می دهد که بیشترین میزان حذف آنیلین توسط هر دو جاذب در $pH=5$ رخ داده که برای SAC ۸۰/۱ درصد و NAC ۸۸/۸٪ است.

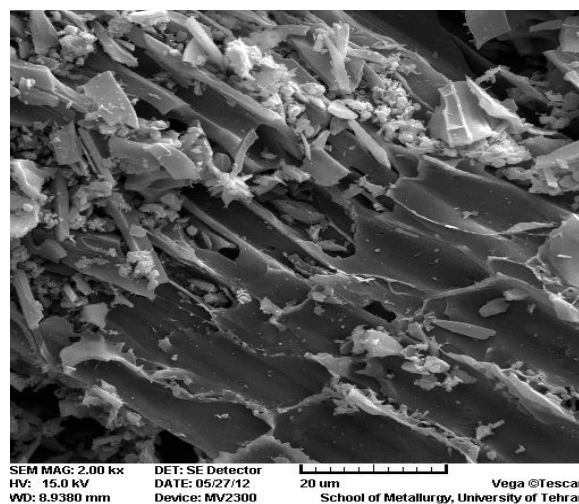
۶-تأثیر دوز جاذب

تغییرات دوز جاذب بر راندمان حذف آنیلین هر دو جاذب نشان می دهد (نمودار ۱) که با افزایش دوز جاذب، میزان راندمان حذف بیشتر شده است که از ۰/۲ تا ۱ گرم بر لیتر درصد حذف برای NAC ۵۶/۱ درصد به ۹۹/۱ درصد و برای SAC به ۴۵/۸ درصد به ۹۴/۲ رسیده، ولی ظرفیت جذب برای NAC از ۵۶۱/۲ به ۹۹۱/۱

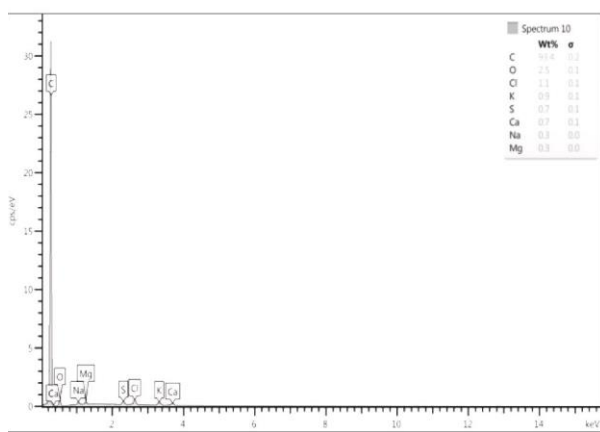
ب



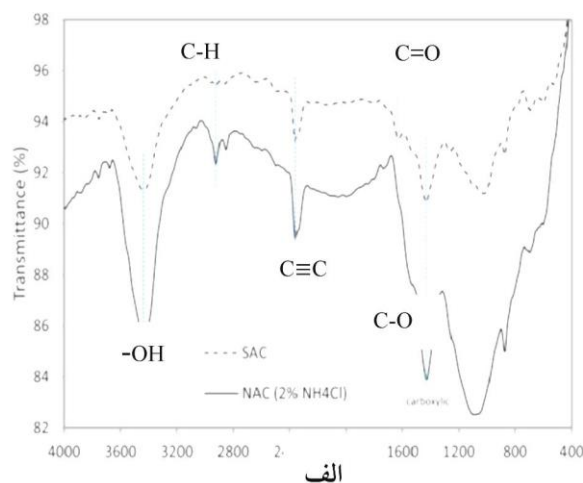
الف



شکل ۱: تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) کربن فعال تولیدی (الف). کربن فعال مرک (ب).



ب



الف

شکل ۲: الف) طیف FTIR کربن فعال تولیدی و کربن فعال مرکب و ب) EDX کربن فعال تولیدی

جذب که مقدار q_{max} و b از نمودار رگرسیون خطی $\frac{ce}{qe}$

درمقابل C_e به دست می آید. یکی از پارامترهای مهم ایزوترم لانگمیر که از معادله ی ۴ به دست می آید، ضریب جداسازی (R_L) می باشد که توانایی جذب برای جداسازی آلاینده ها را مشخص می سازد:

$$R_L = \frac{1}{1 + b C_0} \quad (۴)$$

C_0 = mg/g غلظت اولیه آئیلین می باشد. مقدار R_L به عنوان معرف قابل اعتماد برای جذب های شامل جذب مطلوب $0 < R_L < 1$ جذب نامطلوب $R_L > 1$ ، جذب خطی $R_L = 1$ و جذب غیر قابل برگشت $R_L = 0$ است. اما معادله ی تجربی ایزوترم فروندلیچ بر خلاف مدل لانگمیر، بر مبنای جذب چندلایه ای و ناهمگن ماده ی جذب شونده روی جذب بوده که رابطه ی خطی آن به صورت معادله ی شماره ۵ نوشته می شود:

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} + \ln C_e \quad (۵)$$

در رابطه ی فوق k_f و n نیز ثابت ها فروندلیچ هستند که n شاخص میزان مطلوبیت فرآیند جذب و k_f ظرفیت جذب جذب بر حسب $(\text{mg/g})^{1/n}$ است. در این مدل، مقادیر $n > 1$ نشان دهنده ی جذب ضعیف و مقادیر ۱-۲ و ۲-۱۰ به ترتیب بیانگر جذب به طور متوسط و مطلوب است. مقادیر ضرایب n و k_f به ترتیب از طریق شیب و عرض از مبدا نمودار خطی $\ln q_e$ در مقابل $\ln C_e$ تعیین می شوند. مقادیر متغیرهای مربوط به ایزوترم های در

میلی گرم بر گرم و برای SAC از ۴۵۰ به ۹۴/۲ میلی گرم بر گرم کاهش یافته است.

۷- تاثیر غلظت اولیه ی آئیلین

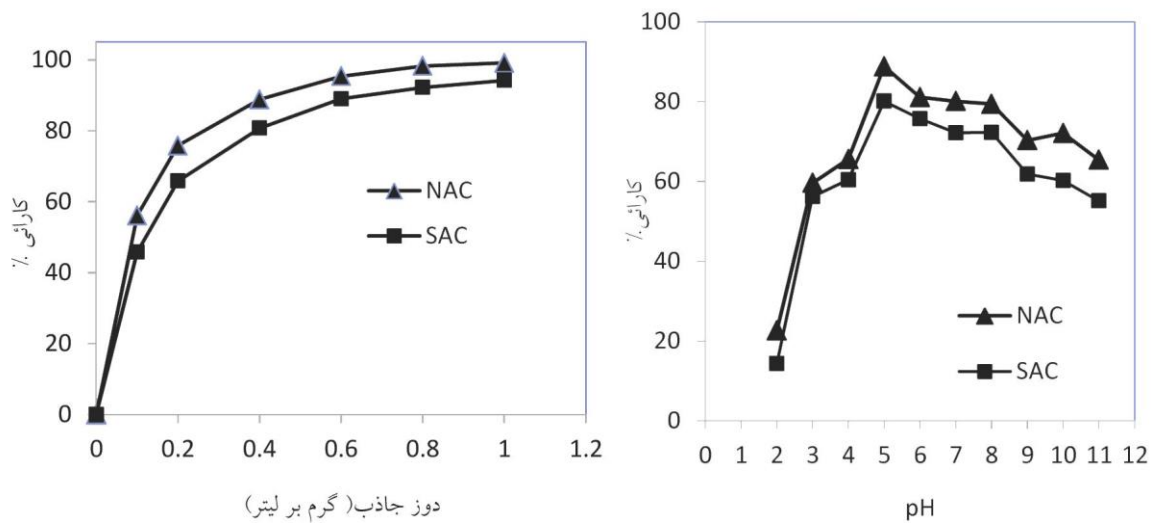
تاثیر غلظت اولیه ی آئیلین بر راندمان حذف و ظرفیت جذب آئیلین برای هر دو جاذب نشان می دهد (نمودار ۲) که با افزایش غلظت اولیه ی آئیلین از ۲ mg/L (۴۰۰-۵۰۰، میزان راندمان حذف کاهش یافته است. به طوری که بیشترین راندمان حذف در غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر بود که برای NAC و SAC به ترتیب ۹۰/۹ و ۸۸/۱ است.

۸- تعادل جذب آئیلین و مدل ایزوترم

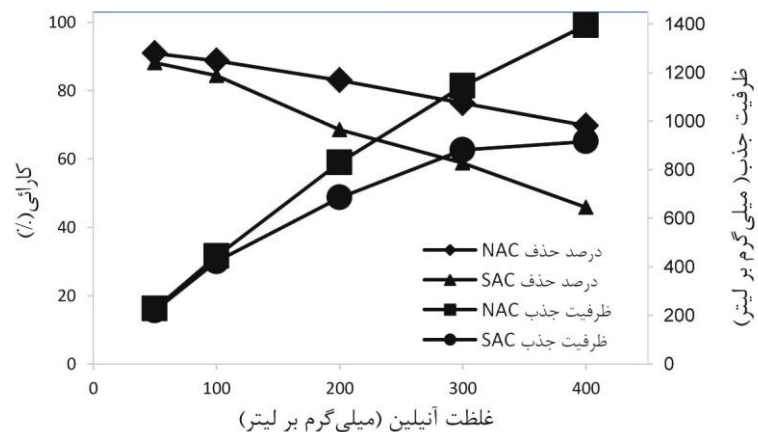
در مطالعه ی حاضر، به منظور بررسی چگونگی واکنش بین ماده ی جذب شونده و جاذب تحلیل داده های تجربی و همچنین برای تشریح رابطه ی بین غلظت ماده ی جذب شونده و ظرفیت جذب از مدل های ایزوترم فروندلیچ و لانگمیر استفاده شد. مدل ایزوترم لانگمیر بر مبنای جذب یک لایه ای و یکنواخت (همگن) ماده ی جذب شونده، با انرژی یکسان بر تمام سطوح روی جاذب است که شکل خطی آن به صورت ذیل است (معادله ی شماره ۳):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{b q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad (۳)$$

که در معادله ی فوق: q_e (mg/g) ظرفیت جذب در لحظه ی تعادل، C_e (mg/g) غلظت آئیلین در لحظه ی تعادل، $(L/\text{mg})b$ ثابت لانگمیر، q_{max} (mg/g) حداکثر ظرفیت



نمودار ۱: تأثیر PH و دوز جاذب بر میزان حذف آنیلین از محلول آبی توسط هر دو کربن



نمودار ۲: تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی هر دو جاذب در حذف آنیلین

جدول (۱) اشاره شده است. روی NAC و SAC توسط داده‌های آزمایش‌های این

مرحله با معادلات درجه‌ی اول کاذب (PFO) و درجه‌ی

دوم کاذب (PSO) آنالیز گردید.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{معادله PFO}$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{معادله PSO}$$

در این معادله k_1 و k_2 ثابت‌های سرعت جذب

هستند. q_t ظرفیت جذب در زمان t و q_e ظرفیت جذب

در حالت تعادل است. ضریب تعیین R^2 و خطای نسبی

انحراف معیار (Δq) به عنوان معیار مطلوب بودن برازش

مدل‌ها با داده‌های آزمایشی استفاده شدند. Δq بر طبق

معادله‌ی ۶ که توسط Basha و همکاران ارائه شده است،

۹- سنتتیک جذب

سنتتیک جذب، یکی از پارامترهای موثر در فرآیند

جذب است. حذف آنیلین توسط هر دو جاذب با افزایش

زمان تماس افزایش یافت. به گونه‌ی که فرآیند جذب

آنیلین روی NAC و SAC در زمان‌های اولیه سریع‌تر بود

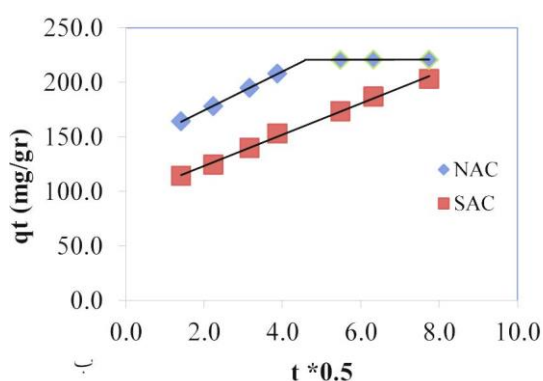
و سرعت جذب NAC بیشتر از SAC بود. همچنین زمان

تعادل برای NAC ۳۰ دقیقه و برای SAC ۶۰ دقیقه بدست

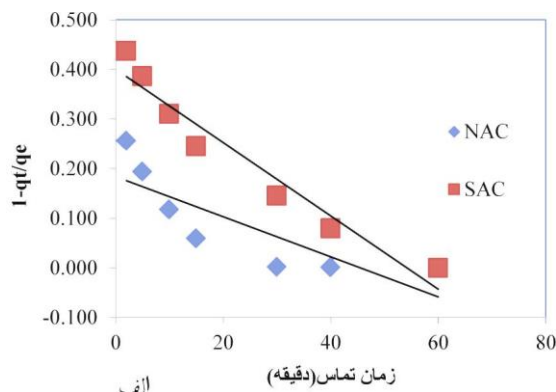
آمد. حداکثر راندمان حذف در زمان تعادل برای مرک

۸۱/۲ درصد و برای کربن تولیدی ۸۸/۳ درصد بود.

کینتیک جذب در زمان‌های مختلف (۶۰-۲ دقیقه)



نمودار ۳: (الف) سینتیک انتشار فیلمی و (ب) سینتیک نفوذ ذره ای برای حذف آنیلین داخل هر دو جانب



آزمایش‌هاست. اطلاعات سینتیکی جذب آنیلین بر روی NAC و SAC در جدول (۲) گزارش شده است.

۷- مکانسیم جذب

جهت شناخت بهتر فرایند جذب، نیازمند شناسایی مکانسیم‌های موثر بر فرایند جذب می‌باشد (۱۹) که شامل انتقال جرم در فاز مایع (انتشار فیلمی) و انتقال جرم به درون حفرات جاذب (انتشار حفره‌ای یا انتشار درون-ذره ای) می‌باشد. داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب آنیلین (مرحله‌ی سینتیکی) با دو مدل انتشار فیلمی و انتشار درون-ذره ای که در معادلات ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند، برازش شدند.

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -k_{fd}t \quad (۷)$$

$$q_t = K_{id} t^{0.5} + C \quad (۸)$$

در این معادلات k_{fd} و K_{id} به ترتیب ثابت انتشار فیلمی و انتشار درون-ذره ای هستند. نتایج حاصل از ثابت‌های مدل‌ها در نمودار ۳ نشان داده شده است.

بحث

ویژگی‌های جاذب‌ها نشان می‌دهد که هر دو جاذب، سطح ویژه‌ی بالایی دارند که مقدار آن برای کربن تولیدی و مرک به ترتیب برابر 1029 و 1024 m^2/gr می‌باشد. این بیانگر سطح ویژه‌ی بالا برای کربن تولیدی می‌باشد. در مطالعه‌ی Xiaoyan Lin که در سال ۲۰۱۱ بر روی حذف آنیلین با استفاده از لیگنین و لیگنین اصلاح-

محاسبه شد (۲۱)

$$\Delta q = \sqrt{\frac{\sum [(q_{exp} - q_{model})/q_{exp}]^2}{n - 1}} \quad (۶)$$

در معادله‌ی فوق، q_{model} و q_{exp} ظرفیت جذب محاسبه‌شده‌ی آزمایش و مدل می‌باشند. n : معرف تعداد

جدول ۱: اطاعات ایزوترم جذب آنیلین بر روی کربن فعال استاندارد SAC و کربن فعال تولیدی NAC

مدل	پارامترها	جذب	
		SAC	NAC
لانگمیر	R^2	۰/۹۹۷۶	۰/۹۹۴۷
	b	۲۳/۱	۳۲/۵
	RL	۰/۴۱۴	۰/۲۹۸
	q_{max}	۱۰۰۰	۱۶۶۶/۷
فروندلیچ	R^2	۰/۹۵۸۳	۰/۹۵۵۹
	n	۲/۵	۱/۸
	K_F	۱۲۴/۱	۱۰۸/۱

جدول ۲: اطلاعات سینتیکی جذب آنیلین بر روی کربن تولیدی و کربن مرک

مدل	پارامتر	واحد	جذب	
			SAC	NAC
PFO	R^2	---	۰/۹۰۸	۰/۸۷۸۳
	k_1	min	۰/۰۹۶	۰/۱۲۱
	q_{e-exp}	mg/g	۲۰۳/۱	۲۲۱
	q_{e-mod}	mg/g	۱۹۱/۱	۵۹/۵
PSO	R^2	---	۰/۹۹۵۹	۰/۹۹۲۷
	k_2	h	۰/۰۶۹	۰/۲۲۸
	q_{e-exp}	mg/g	۲۰۳/۱	۲۲۱
	q_{e-mod}	mg/g	۲۰۸/۴	۲۲۶/۳

شده با اسید استیک صورت گرفته، سطح ویژه هر دو جاذب، ۱۴/۷۷ و ۲۲/۰۱ متر مربع بر گرم گزارش شده است. علت این که سطح ویژه جاذب های مورد استفاده در این مطالعه بالاتر است، می تواند به دلیل آمونیوم باشد که سبب تخلخل جاذب گردیده است. همچنین بر طبق دسته بندی (IUPAC) که برای اندازه ی ذرات انجام شده، ذرات با اندازه ی کمتر از ۲nm میکروسپور، بین 2-50nm مزوسپور و بیش از ۵۰nm ماکروسپور طبقه بندی می شوند که نتایج توزیع اندازه ی ذرات نشان می دهد هر دو جاذب در محدوده ی مزوسپور واقع شده اند (۲۲).

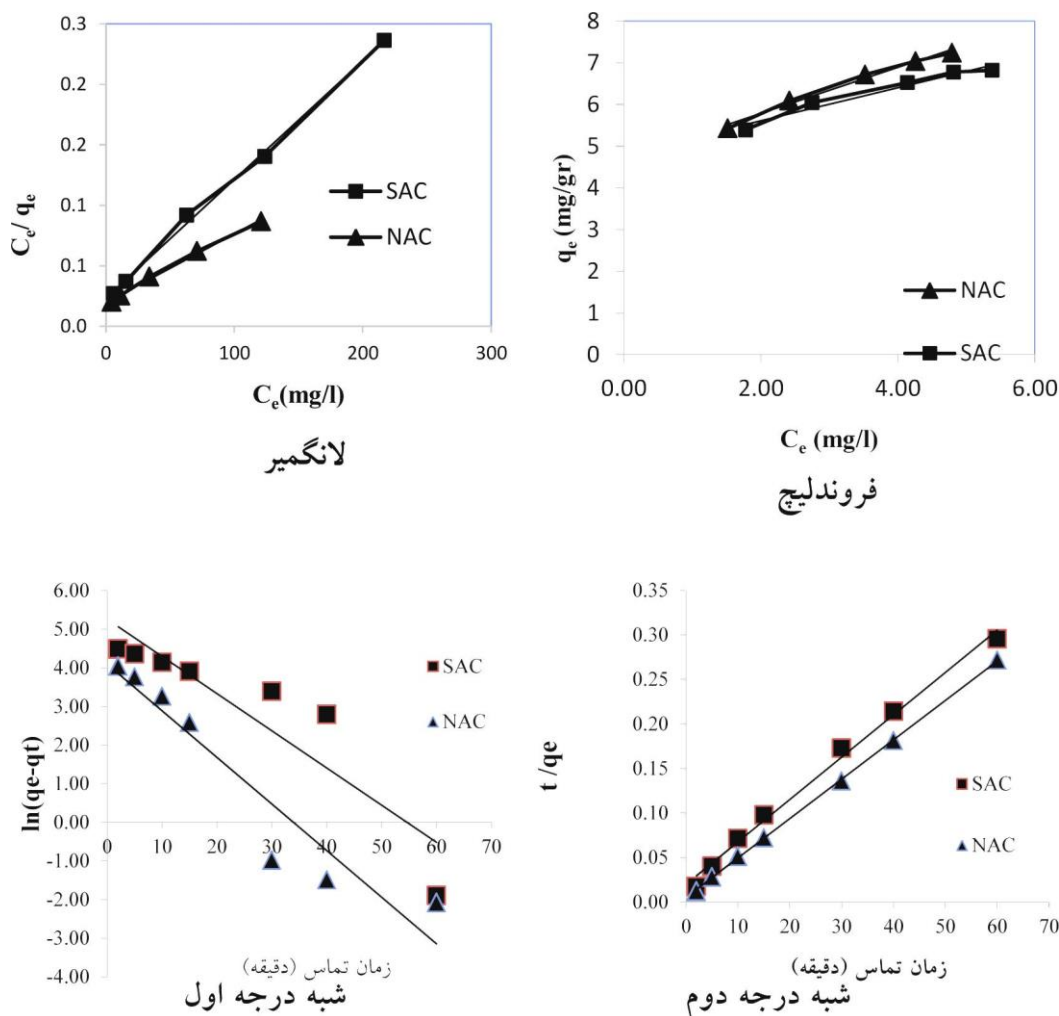
هر دو جاذب در پیک های 3443 cm^{-1} ، 2900 ، 2400 و 1200 تفاوت قابل توجهی باهم دارند. این پیک ها به ترتیب به دلیل گروه هیدروکسیل، کشش C-H، $\text{C}\equiv\text{C}$ و گروه کربوکسیل و در نهایت باند C-O می باشد. دلیل کارایی بالای کربن تولیدی NAC نسبت به کربن مرک استاندارد در حذف آنیلین، وجود باندهای قوی هیدروکسیل و گروه کربوکسیل در کربن تولیدی می تواند باشد (۱۹).

تصویر میکروسکوپ الکترونی (شکل ۱) بیانگر این است که NAC دارای شکلی مانند فیبرهای فشرده شده و متخلخل با یک سری کانال های موازی و طولانی است، اما SAC دارای سطحی صاف با سوراخ هایی پراکنده می باشد. همچنین درصد کربن در ساختار NAC نسبت به SAC بیشتر است (جدول ۱) که این می تواند گویای قابلیت جاذب بیشتر جاذب تولیدی در مقایسه با کربن فعال مرک باشد. از دیگر دلایل مؤثر، منفجر شده ی آمونیوم در دمای بالا است که سبب افزایش خلل و فرج در کربن تولیدی نسبت به کربن مرک شده است. نمودار EDX تأیید کننده ی انفجار آمونیوم است. زیرا هیچ گونه آمونیوم در ساختار کربن تولیدی مشاهده نشده است. نتایج مطالعه ی موسوی و همکاران که در سال ۲۰۱۳ بر روی حذف آموکسی سیلین صورت گرفته، نشان داده شده که کربن فعال اصلاح شده با کلراید آمونیوم دارای تخلخل و ظرفیت

جذب بالاتری می باشد. بنابراین با نتایج این مطالعه، همخوانی دارد. (۱۸).

یکی از مهمترین پارامترهای مؤثر در جذب، pH می باشد. نتایج نشان دهنده ی این است که جذب آنیلین توسط هر دو کربن در pH نزدیک به pH_{zpc} بیشتری باشد. pH اسیدی که کمتر از pK_a آنیلین (۴٫۶) می باشد. بنابراین میزان جذب آنیلین کاهش یافته است که می تواند به دلیل دفع الکترواستاتیک بین شارژ مثبت سطح جاذب و کاتیون های آنیلین باشد. همچنین علت کاهش جذب در شرایط قلیائی می تواند به دلیل رقابت بین یون های هیدروکسیل OH^- با اتم های آنیلین در جایگاه های جذب باشد. این یافته ها با نتایج مطالعات BinTang سال ۲۰۱۲ که pH بهینه برای حذف آنیلین با استفاده از کربن فعال گرنولی را ۵٫۵ گزارش نمودند، مطابقت دارد (۲۳).

به دلیل مسائل اقتصادی در آزمایش های جذب، بهینه ترین دوز جاذب، برای هر دو کربن ۰/۴g/l انتخاب شد. چون درصد حذف بعد از ۰/۴ گرم برلیتر افزایش چشمگیری نداشت، افزایش مقدار جاذب به معنای افزایش سطح جاذب و دسترسی بیشتر مولکول های آنیلین به نقاط جذب کننده در سطح جاذب می باشد. از این رو، سبب جذب سریع تر آنیلین از محلول و کاهش غلظت آن می گردد. همچنین افزایش دوز جاذب، موجب کاهش آلاینده در دسترس برای ایجاد حداکثر پوشش سطح می شود که منجر به کاهش مقدار آنیلین جذب شده به ازای واحد وزن جاذب خواهد شد. بعلاوه ملاحظه می شود که روند کاهش ظرفیت جذب به صورت تابعی از غلظت جاذب به صورت یک معادله ی توانی است. این روند نشان می دهد که ذرات جذب شده بر روی سطح جاذب یا مولکول های باقی مانده در محلول باعث بسته شدن منافذ داخلی جاذب شده و یا این که موجب تجمع و به هم پیوستگی ذرات جاذب می شوند که خود باعث کاهش نقاط فعال خواهد بود (۴). کاکاوند و همکارانش، جذب آنیلین بر روی کربن مرک مگنتی نشان دادند که با افزایش



نمودار ۴: ایزوترم و سینتیک برای هر دو جاذب در حذف آنیلین

کربن تولیدی ۱۱۳/۶ به ۶۹۷ میلی گرم بر گرم افزایش یافته است. علت افزایش ظرفیت جذب جاذبها با افزایش غلظت اولیه آنیلین احتمالاً به خاطر افزایش احتمال برخورد و تماس بین جاذب و جذب شونده می باشد (۲۵). عامل دیگری که باعث افزایش ظرفیت جذب با افزایش غلظت اولیه آنیلین می شود، این است که در چنین شرایطی نیروی انتقال جرم افزایش یافته و این پدیده بر نیروی مقاومت کننده در برابر جذب غلبه کرده که خود باعث ایجاد نیروی رانشی قابل توجهی جهت انتقال آلاینده از فاز مایع به سطح مشترک جاذب- مایع می شود (۲۶). نتایج حاصل از تاثیر زمان تماس بر فرایند جذب هر دو جاذب نشان می دهد که در ابتدای فرایند جذب، به دلیل تعداد زیاد مکانهای جذب، تفاوت زیاد

دوز جاذب از ۰/۵ به ۲ گرم بر لیتر، راندمان حذف از ۳۸ درصد به ۹۸ درصد افزایش یافته است (۱).

تاثیر غلظت آنیلین بیانگر این است که جاذب دارای مکانهای جذب مشخص و محدودی هست که در غلظتهای پایین، مکانهای جذب بیشتری بر روی سطح جاذب در دسترس است و موجب می گردد آنیلین به سرعت جذب و راندمان حذف افزایش یابد، اما در غلظتهای بالاتر، با افزایش مواد جذب شونده روی جاذب، به سرعت مکانهای جذب سطوح بالایی روی جاذب اشباع شده و راندمان حذف مادهی جاذب کاهش می یابد (۴، ۲۴). همچنین نتایج نشان می دهد که ظرفیت جذب آنیلین با تغییر غلظت از ۵۰ به ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب برای کربن فعال مرکب ۱۱۰/۱۳ به ۴۵۸/۱ میلی گرم بر گرم و برای

غلظت بین ماده‌ی جذب شده در محلول و مقدار آن در روی سطح جاذب، افزایش یافته است. اما با گذشت زمان شیب بسیار ملایم و آرامی به خود گرفته‌اند که این به علت وجود یک لایه‌ی آنیلین بر روی سطح جاذب است. همچنین با گذشت زمان، اشغال مکان‌های سطحی خالی باقیمانده مشکل است.

مطالعات ایزوترم و سنتیک

نمودار ۴ نتایج حاصل از ضرایب رگرسیون معادلات لانگمیر و فروندلیچ برای هر دو جاذب که نشان می‌دهد جذب آنیلین بر روی NAC و SAC از ایزوترم لانگمیر تبعیت می‌کند، بیانگر این است که فرایند جذب آنیلین در مکان‌های همگن خاصی رخ می‌دهد و یک جذب سطحی تک‌لایه روی سطح دو جاذب اتفاق می‌افتد (۲۷). مقادیر R_L برای هر دو جاذب در محدوده‌ی (۰-۱) قرار دارد و نشان می‌دهد فرایند جذب در محدوده‌ی مطلوب قرار دارد. همچنین مشخص گردید که حداکثر ظرفیت جذب تک‌لایه‌ای آنیلین روی NAC و SAC براساس مدل لانگمیر به ترتیب حدود 1666 mg/g و 1000 است. بیشتر بودن ظرفیت جذب کربن تولیدی نسبت به کربن مرک برای جذب آنیلین می‌تواند بیشتر مربوط به ثابت C ، BET باشد که این خود، اطلاعات خوبی برای ایزوترم لانگمیر است. ثابت C ، BET نقش توزیع‌کننده‌ی جذب انرژی در لایه‌ی اول جذب شده است. مقدار C بیشتر نشان‌دهنده‌ی اهمیت فعل و انفعال بین جاذب و جذب شونده می‌باشد و هرچه مقدار آن بیشتر باشد، ظرفیت جذب بیشتر خواهد بود.

تا کنون کارایی تعدادی جاذب روی حذف آنیلین بررسی شده است (۱۱، ۱۷). به طوری که کاکاوند و همکارانش گزارش کرده‌اند جذب آنیلین بر روی کربن فعال مگنتی از مدل لانگمیر پیروی می‌کند و حداکثر ظرفیت جذب حدود $90/91 \text{ mg/g}$ می‌باشد (۱). براین اساس جاذب تهیه شده در این تحقیق ظرفیت جذب بسیار بالاتری نسبت به سایر جاذب‌های مطالعه شده داشته و لذا

می‌تواند برای حذف آنیلین از آب‌های آلوده استفاده کرد. برای مطالعات سنتیکی هر دو جاذب در این مطالعه، ۲ مدل مورد استفاده قرار گرفت که در نمودار ۴ نشان داده شده است. مقادیر بالای R^2 و مقادیر پایین Δq برای مدل PSO و سپس مدل PFO برای جذب در تمام غلظت‌های انتخابی برای جذب آنیلین روی SAC و NAC نشان دهنده‌ی نتایج رضایت‌بخش ضرایب سنتیکی است. نتایج به دست آمده نشان داد که فرایند جذب برای هر دو جاذب از سینتیک شبه درجه‌ی دوم پیروی می‌کند. تابعیت از معادلات درجه‌ی دوم بیانگر این نکته است که فرایند جذب وابسته به غلظت جذب شونده می‌باشد. زیرا معادله‌ی شبه درجه‌ی دوم درخصوص جذب، عموماً بر پایه‌ی ظرفیت جذب پایه‌گذاری شده است (۲۸).

Hind Al-Johani و همکاران نیز جذب آنیلین را روی نانولوله‌های کربنی چند جداره‌ی کربن بررسی کردند، آنها در بررسی‌های سنتیکی خود مشاهده کردند که جذب آنیلین بر روی نانولوله از معادله‌ی سینتیک شبه درجه‌ی دوم پیروی کرده و واکنش‌های شیمیایی تعیین‌کننده‌ی سرعت واکنش هستند (۲۹).

داده‌های حاصل از آزمایش‌های جذب آنیلین (مرحله سنتیکی) با دو مدل انتشار فیلمی و انتشار درون-ذره‌ای نشان می‌دهد که میزان R^2 در مدل انتشار درون-ذره‌ای بالاتر برای جذب آنیلین بر روی NAC و SAC نسبت به مدل انتشار فیلمی بوده است. لذا نتیجه گرفته می‌شود که انتشار درون - ذره‌ای NAC مهمترین مرحله‌ی کنترل میزان جذب آنیلین بوده است

جذب آنیلین توسط پودر NAC و SAC در محلول‌های آبی ارزیابی و مطالعات کنتیک و تعادلی بر روی داده‌های حاصل انجام گردید. مناسب‌ترین pH برای هر دو جاذب ۵ به دست آمد. همچنین نتایج نشان داد که داده‌های حاصل از آزمایش‌ها با معادله‌ی سنتیکی شبه-درجه‌ی دوم کاذب پیروی می‌کند و زمان تعادل برای

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل از بخشی از طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی سبزوار در سال ۱۳۹۱ به شماره ۳۹۱۰۴۰۴۱۳ می باشد که با حمایت مالی معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار اجرا شده است. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه و از کارشناس محترم مجموعه آزمایشگاهی بهداشت محیط تقدیر و تشکر می شود.

جذب آنیلین توسط NAC و SAC به ترتیب ۳۰ و ۶۰ دقیقه حاصل شد. مطالعات ایزوترم فرآیند جذب آنیلین بر روی NAC و SAC نشان داد که هر دو از مدل لانگمیر پیروی می کند. به طوری حداکثر ظرفیت جذب با توجه به مدل لانگمیر برای NAC و SAC به ترتیب ۱۶۶۶ و ۱۰۰۰ میلی گرم بر گرم به دست آمد. با توجه به ظرفیت جذب بالایی که فرم های کربن تولیدی نسبت به کربن فعال مرک داشت، می تواند به عنوان یک جاذب مناسب، ارزان و بومی جایگزین کربن مرک استاندارد، برای تصفیه آلاینده های آب و فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد.

References

- Kakavandi B, Jafari AJ, Kalantary RR, Nasser S, Ameri A, Esrafil A. Synthesis and properties of Fe₃O₄-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Iranian journal of environmental health science & engineering. 2013; 10-19.
- Anotai J, Lu M-C, Chewprecha P. Kinetics of aniline degradation by Fenton and electro-Fenton processes. Water Research. 2006; 40:1841-7.
- Dong Y, He K, Yin L, Zhang A. Catalytic degradation of nitrobenzene and aniline in presence of ozone by magnesita from natural mineral. Catalysis Letters. 2007; 119(3-4):222-7.
- Wu G-Q, Zhang X, Hui H, Yan J, Zhang Q-S, Wan J-L, et al. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. Chemical Engineering Journal. 2012; 185:201-10.
- Datta S, Bhattacharya PK, Verma N. Removal of aniline from aqueous solution in a mixed flow reactor using emulsion liquid membrane. Journal of membrane science. 2003; 226(1):185-2.
- Han Y, Quan X, Chen S, Zhao H, Cui C, Zhao Y. Electrochemically enhanced adsorption of aniline on activated carbon fibers. Separation and purification technology. 2006; 50(3):365-72.
- Sanchez L, Peral J, Domenech X. Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation. Applied Catalysis B: Environmental. 1998; 19:59-65.
- Levec J, Pintar A. Catalytic wet-air oxidation processes: a review. Catalysis Today. 2007; 124:172-84.
- Xiao C, Ning J, Yan H, Sun X, Hu J. Biodegradation of Aniline by a Newly Isolated Delftia sp. XYJ6. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2009; 17:500-505.
- Zhang S, Zhao X, Niu H, Shi Y, Cai Y, Jiang G. Super paramagnetic Fe₃O₄ nano particles as catalysts for the catalytic oxidation of phenolic and aniline compounds. Journal of hazardous materials. 2009; 167(1):560-6.
- An F, Feng X, Gao B. Adsorption property and mechanism of composite adsorbent PMAA/SiO₂ for aniline. Journal of hazardous materials. 2010; 78:499-504.
- Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄OH-induced activated carbon. Chemical Engineering Journal. 2013; 214: 172-179.
- Lin X, Zhang J, Luo X, Zhang C, Zhou Y. Removal of aniline using lignin grafted acrylic acid from aqueous solution. Chemical Engineering Journal. 2011; 172:856-63.
- Suteu D, Malutan T, Bilba D. Removal of reactive dye Brilliant Red HE-3B from aqueous solutions by industrial lignin: Equilibrium and kinetics modeling. Desalination. 2008; 255:84-90.
- Liu Z, Zhang F-S. Nano-zerovalent iron contained porous carbons developed from waste biomass for the adsorption and dechlorination of PCBs. Bio resource technology. 2010; 101:2562-4.
- Brien J, Dwyer TF, Curtin T. A novel process for the removal of aniline from wastewaters. Journal of hazardous materials. 2008; 159:476-82.
- Demirbas A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: a review. Journal of hazardous materials. 2009; 167(1):1-9.
- Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K, Eskandari M. Preparation, characterization and adsorption potential of the NH₄OH-induced activated carbon for the removal of amoxicillin antibiotic from water.

- Chemical Engineering Journal. 2013; 217: 119-128.
19. Yaghmaeian K, Moussavi G, Alahabadi A. Removal of amoxicillin from contaminated water using NH_4Cl -activated carbon: Continuous flow fixed-bed adsorption and catalytic ozonation regeneration. Chemical Engineering Journal. 2013; 236:538-44.
 20. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon. Chemical Engineering Journal. 2013; 214:172-9.
 21. Basha S, Keane D, Morrissey A, Nolan K, OelgemÄller M, Tobin J. Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of pharmaceutical compound, Indomethacin using novel photocatalytic adsorbents (IPCA). Industrial & Engineering Chemistry Research. 2010;49:11302-9.
 22. Wang P, Cao M, Wang C, Ao Y, Hou J, Qian J. Kinetics and thermodynamics of adsorption of methylene blue by a magnetic graphene-carbon nanotube composite. Applied Surface Science. 2014; 290:116-24.
 23. Tang B, Lin Y, Yu P, Luo Y. Study of aniline- caprolactam mixture adsorption from aqueous solution onto granular activated carbon: Kinetics and equilibrium. Chemical Engineering Journal. 2012; 187:69-78.
 24. Safari GH, Bashiri S. Application of acidic treated pumice as an adsorbent for the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. 2012; 9:3-10
 25. Kumar M, Tamilarasan R. Modeling studies: Adsorption of aniline blue by using Prosopis Juliflora carbon/Ca/alginate polymer composite beads. Carbohydrate polymers. 2013;92: 2171-80.
 26. Gao J, Kong D, Wang Y, Wu J, Sun S, Xu P. Production of Mesoporous Activated Carbon from Tea Fruit Peel Residues and Its Evaluation of Methylene Blue Removal from Aqueous Solutions. BioResources. 2013; 8; 2145-2160
 27. Gholizadeh A, Kermani M, Gholami M, Farzadkia M. Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: comparative study. Journal of environmental health science and engineering. 2013; 11:29.
 28. Gobi K, Mashitah MD, Vadivelu VM. Adsorptive removal of Methylene Blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. Chemical Engineering Journal. 2011; 171:1246-52.
 29. Al-Johani H, Salam MA. Kinetics and thermodynamic study of aniline adsorption by multi-walled carbon nanotubes from aqueous solution. Journal of Colloid and Interface Science. 2011; 360:760-7.

Investigation of the effects of commercial activated carbon and NH₄Cl-induced activated carbon on aniline removal from aqueous solutions: an equilibrium and kinetic study

Abolfazl RahmaniSani.,

Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, school of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Ahamd Alahabadi.,

Assistant professor, Department of Environmental Health Engineering, school of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Zahra Rezai GezalAbad.,

Faculty member, Department of Environmental Health Engineering, school of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Ayoob Rastegar.,

Faculty member, Department of Environmental Health Engineering, school of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Ramezanali Khamirchi.,

Faculty member, Department of Environmental Health Engineering, school of Public Health, Sabzevar University of Medical Sciences, Sabzevar, Iran

Received:21/05/2014, Revised:20/06/2014, Accepted:17/07/2014

Corresponding Author:

Ayoob Rastegar,
Department of Environmental
Health Engineering, school of
Public Health, Sabzevar University
of Medical Sciences, Sabzevar,
Iran.
E-mail: rastegar.89@gmail.com

Abstract

Background: Aniline is an important chemical compound which has wide applications in several industries such as dyestuffs, rubbers, pesticides and plastics. It is highly toxic and has injurious influences on human physical conditions and aquatic life. Therefore the purpose of this study is to investigate the effects of NH₄Cl-induced activated carbon (NAC) and standard activated carbon (SAC) in aniline removal from aqueous solutions were investigated. **Material & method:** This study is of experimental-intervention type. An UV-Visible spectrophotometer (CECIL CE7400) used For determination of remaining aniline concentrations. The effect of various parameters like adsorbent dose, pH, contact time and initial aniline concentration were studied for optimization.

Results: The results showed that the prepared NAC had a higher absorption capacity than standard activated one. The maximum adsorption capacity of aniline onto SAC and NAC was 1666 and 1000 mg/g, respectively, and the rate removal was depended to pH, contact time, aniline concentration and absorption type. Results of equilibrium experiments indicated that the adsorption process of aniline onto SAC and NAC follows Langmuir model ($R^2 > 0.99.47$ and $0.99.776$). Also, kinetics of adsorption process follows pseudo second-order model with correlation $R^2 > 0.99.97$ and $0.99.30$ respectively for SAC and NAC.

Conclusion: These consequences show that the developed NAC was a more competent adsorbent than SAS for removal aniline in water.

Keywords: Adsorption, Activated carbon, Aniline kinetics, Equilibrium